

数据与文献^[6]报道的 3-羟基-N-甲基-脯氨酸数据基本一致。

化合物 V: 白色针晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 157.5~158.5 °C, Liebm ann-Burchard 反应阳性, EIMS, ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与菠菜甾醇的文献^[7]报道数据完全一致。

化合物 VI 与 VII: 白色粉末, Liebm ann-Burchard 反应阳性, ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据显示为豆甾醇葡萄糖苷与菠菜甾醇葡萄糖苷的混合物。

致谢: 核磁共振光谱由兰州大学分析测试中心代测。

References

- [1] Editorial Board of China Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine, China. *China Herbal* (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999.
- [2] Li M X, Zhang C Z, Li C. Studies on chemical constituents of *Caesalpinia decapetala* (Roth) Alston [J]. *J Chin Mater Med* (中草药), 2002, 25(11): 794-796.
- [3] Liu J Q, Shen Q Q, Liu J S. Studies on the chemical constituents from *Chrysanthemum morifolium* Ramat [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2001, 26(8): 547-548.
- [4] Shang M Y, Cai S Q, Han J. Studies on flavonoids from *Fenugreek Trigonella foenum graecum* L. [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1998, 23(10): 614-615.
- [5] Baner A J, Ranabir S K, Dutta C P, et al. Reaction of lupenyl acetate with m-chloroperbenzoic: Transformation of lupenol to naturally occurring triterpenoids [J]. *Indian J Chemistry*, 1995, (34B): 338-341.
- [6] Capon R J, Ovenden S P B, Dargaville T, et al. cis-3-Hydroxy-N-methyl-L-proline: a new amino acid from a southern Australian marine sponge, *Dendrilla* sp. [J]. *Aust J Chem*, 1998, 51: 169-170.
- [7] Kojima J, Satc N, Hatano A, et al. Sterol glucosides from *Prunella vulgaris* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(7): 2351-2355.

卷柏中黄酮类成分研究

郑晓珂, 史社坡, 毕跃峰, 冯卫生*

(河南中医学院, 河南 郑州 450008)

卷柏 *Selaginella tam ariscina* (Beauv.) Spring 为蕨类卷柏科卷柏属植物卷柏的全草。具有破血散瘀、活血止血的功效, 主治腹痛、闭经、微痕淋结以及吐血、便血、尿血等症。现代药理及临床研究表明卷柏具有抗肿瘤、抗炎、抗病毒、镇痛、降血压、降血糖、增强人体免疫功能等作用。民间用其治疗高血压及癌症, 疗效显著。国外学者曾先后从卷柏中分离得到阿曼托双黄酮、异柳杉双黄酮、扁柏双黄酮、苏铁双黄酮及芹菜素 5 个黄酮类化合物^[1], 笔者在对其进行系统研究的过程中, 分离鉴定了 5 个黄酮类化合物, 新柳杉双黄酮(I)、芫花素(II)、芹菜素-6, 8-二-C- β -吡喃葡萄糖苷(III)、阿曼托双黄酮(IV)、扁柏双黄酮(V), 其中化合物 I 为首次从本植物中分离得到, 化合物 II、III 为首次从本属植物中分离得到。

1 仪器与材料

柱色谱所用 Sephadex LH-20 为 Pharmacia Biotech 产品, 硅胶 H 由青岛海洋化工厂生产(颗粒范围 160~200 目), TLC 吸附剂为硅胶 G, 由青岛海洋化工厂生产(颗粒范围 10~40 μ m), 以 0.5% CMC-Na 制板, 阴干, 105 °C 活化 0.5 h。

岛津 PC 8201 红外光谱仪(KBr 压片); Bruker Esquire 3000 00142 质谱仪; DPX-400 (TM S 为内标) 核磁共振仪; 岛津 UV-VIS2201 紫外分光光度计。

所用试剂均为分析纯及化学纯, 由天津市科密欧化学试剂开发中心提供。

新鲜卷柏采自河南省西峡县, 经我院刘若庸教授鉴定为蕨类卷柏科卷柏属植物卷柏 *S. tam ariscina* (Beauv.) Spring 的全草, 标本存于本研究室(标本编号: 2000070815)。

2 提取与分离

新鲜卷柏 10 kg, 切碎, 70% 含水丙酮组织破碎提取, 抽滤, 滤液在真空减压 60 °C 条件下回收溶剂至稠膏状, 60 °C 真空干燥箱中抽干, 得干浸膏 570 g。将卷柏水提物稠浸膏加适量水混悬, 依次用乙醚、醋酸乙酯、正丁醇反复萃取。醋酸乙酯萃取物 50 g, 硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 合并相同流份, 反复硅胶柱色谱(洗脱剂: 氯仿-甲醇=6:1~13:1)得化合物 I、II、IV、V。正丁醇萃取物 15 g, 上 Sephadex LH-20 柱, 合并 H₂O 洗脱部位 fr. 43-

* 收稿日期: 2003-09-16

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(2000360003)

作者简介: 郑晓珂(1961-), 女, 药学硕士, 现为河南中医学院副教授, 主要研究方向为中药活性成分及指纹图谱研究。

Tel: (0371) 5680699 Fax: (0371) 5680011 E-mail: fwsh@371.net

64 部分,反复硅胶柱色谱(洗脱剂:醋酸乙酯-乙醇-水=16:2:1),并于甲醇中重结晶得化合物Ⅲ。

3 鉴定

化合物 I: 淡黄色粉末,易溶于吡啶,溶于丙酮、甲醇。硫酸-茴香醛显黄色,硅胶 GF₂₅₄ 显棕黄色暗斑,FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆]试剂显棕红色,放置渐变为蓝色。IR $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 462(OH), 1 658, 1 603, 1 508, 1 456, 1 358; ESI-MS 相对分子质量: 552; ¹H-NMR (400 MHz, Acetone-d₆) δ 7.99 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', 6'), 7.96 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2''', 6'''), 7.56 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3', 5'), 7.25 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3''', 5'''), 6.99 (1H, s, H-8'), 6.97 (1H, s, H-3'), 6.95 (1H, s, H-3), 6.65 (1H, br. s, H-8), 6.60 (1H, br. s, H-6), 3.74 (3H, s, OMe); ¹³C-NMR (100 MHz, acetone-d₆) δ 164.93 (C-2), 105.28 (C-3), 183.10 (C-4), 162.68 (C-5), 98.72 (C-6), 165.95 (C-7), 92.93 (C-8), 158.11 (C-9), 105.95 (C-10), 122.20 (C-1'), 128.75 (C-2', 6'), 116.22 (C-3', 5'), 161.89 (C-4'), 164.15 (C-2''), 103.62 (C-3''), 182.84 (C-4''), 154.60 (C-5''), 125.21 (C-6''), 157.07 (C-7''), 95.65 (C-8''), 159.07 (C-9''), 105.10 (C-10''), 126.37 (C-1'''), 129.08 (C-2''', 6'''), 116.98 (C-3''', 5'''), 162.93 (C-4'''), 55.95 (OCH₃); HMBC 谱中 OCH₃ 上的氢和 7 位碳相关, 3', 5' 位氢和 6' 位碳相关, 说明 OCH₃ 连在 7 位, 双黄酮的两部分通过 4'-O-6' 位连在一起。与文献^[2,3]对照, 确定为新柳杉双黄酮。

化合物 II: 淡黄色颗粒状结晶,溶于丙酮、甲醇,硫酸-茴香醛显黄色,硅胶 GF₂₅₄ 板上显棕黄色暗斑,FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆]试剂显棕红色,放置渐变为蓝色。盐酸镁粉反应阳性。与文献对照,其 IR、MS、NMR 光谱数据和芫花素一致,故确定为芫花素^[3]。

化合物 III: 淡黄色颗粒状结晶,溶于甲醇,紫外灯下显黄色荧光,盐酸镁粉反应阳性,硫酸-茴香醛显黄色。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 273, 332; ESI-MS 相对分子质量: 594; ¹H-NMR (400 MHz, MeOD) δ 8.04 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.98 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.69 (1H, s, H-3), 5.08 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, anomeric-H), 4.13 (1H, d, *J* = 7.2 Hz,

anomeric-H), 4.0 ~ 3.35 (12H, m, Glu-H); ¹³C-NMR (100 MHz, MeOD) δ 166.6 (C-2), 103.80 (C-3), 184.30 (C-4), 160.55 (C-5), 107.97 (C-6), 162.88 (C-7), 104.32 (C-8), 156.50 (C-9), 103.97 (C-10), 123.40 (C-1'), 130.18 (C-2', 6'), 117.02 (C-3', 5'), 157.47 (C-4'), 另外 80.26, 76.18, 73.81, 72.34, 83.02, 63.02 和 79.12, 75.05, 73.08, 70.94, 82.64, 61.71 两组峰为葡萄糖上碳信号峰。与文献对照, 确定为芹菜素-6, 8-二-C- β -吡喃葡萄糖苷^[4,5]。

化合物 IV: 淡黄色粉末,易溶于丙酮、甲醇,硫酸-茴香醛显黄色,硅胶 GF₂₅₄ 板上显棕黄色暗斑,FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆]试剂显棕红色,放置渐变为蓝色。与文献对照,其 IR、MS、NMR 数据和阿曼托双黄酮一致,故确定为阿曼托双黄酮^[6]。

化合物 V: 淡黄色颗粒状结晶,溶于丙酮、甲醇,硫酸-茴香醛显黄色,硅胶 GF₂₅₄ 板上显棕黄色暗斑,FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆]试剂显棕红色,放置渐变为蓝色。以上数据和文献对照,与扁柏双黄酮的 IR、MS、NMR 数据一致,故确定为扁柏双黄酮^[7]。

致谢: 原植物由我院标本室刘若庸教授鉴定,核磁共振谱、红外光谱、质谱由郑州大学分析测试中心康建勋等老师代测。

References

- [1] Bi Y F, Zheng X K, Feng W S, et al. Isolation and structural identification of chemical constituents from *Selaginella tam ariscina* (Beauv.) Spring [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2004, 39(1): 41-45.
- [2] Okigawa M, Chiang W H, Kawano N. Biflavones in *Selaginella* species [J]. *Phytochemistry*, 1971, 10: 3286-3287.
- [3] Gu S H, Zhang D, Xu L Z, et al. Study on the chemical constituents in *Podocarpus imbricatus* B.L. [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1997, 22(3): 169-170.
- [4] Tang Y P, Lou F C, Wang J H, et al. Study on flavonoids in *Folium ginkgo* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2001, 36(4): 231-233.
- [5] Yu D Q, Yang J S. *Handbook of Analysis Chemistry (the seventh fascicle)* (分析化学手册第七分册) [M]. Beijing: Chemical Industry Publishing Company, 1999.
- [6] Richard A, Hilsenbeck, Mabry T J. C-Glycosylflavones from *Siphonoglossa sessilis* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(10): 2215-2217.
- [7] Markham K R, Sheppard C, Geiger H. ¹³C-NMR studies of some naturally occurring amentoflavone and hinokiflavone biflavonoids [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(12): 3335-3337.

《中草药》杂志被收录为中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊)

中国科学技术信息研究所经过多项学术指标综合评定及同行多位专家评议推荐, 本刊被收录为国家科技部“中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊)”, 并在 2004 年 3 月颁发证书。